IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Florent PICARD, et al.

Serial No. : New

Filed: January 22, 2004

For : PROCESS FOR OBTAINING A FEEDSTOCK THAT CAN BE USED IN AN

ETHERIFICATION UNIT

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s), benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE		
FR	03/00.693	January 22, 2003		

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,

I. William Millen, Reg. No. 19,544 Attorney/Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN, P.C. Arlington Courthouse Plaza I 2200 Clarendon Blvd. Suite 1400 Arlington, Virginia 22201 Telephone: (703) 243-6333

Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET-2120

Date: January 22, 2004

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REPUBLIQUE FRANÇAISE



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 0 8 0CT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

is, rue de Saint Pétersbot 00 Paris Cedex 08		RI	QUETE EN DELIVI p:	age 1/2	BRI	
phone : 33 (1) 53 04 53	04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54	C-4	imprimé est à remplir lisibl		08 540 @ W / 01080	
	Réservé à l'INPI	Ce	NOM ET ADRESSE DU D	FMANDEUR OU DU M	ANDATAIRE	
MISE DES PIÈCES	18 NI		À QUI LA CORRESPO	NDANCE DOIT ÊTRE AI	DRESSÉE	
u <i>a</i> 9 22	JAN. 2003	•	INSTITUT FRANCAIS		•	
917	0300693		Direction Propriété Ind	lustrielle		
D'ENREGISTREMENT	"		1 et 4 avenue Bois Préau 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX			
FIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INF		,,				
ATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 2 2 JAN. 2003		J3				
os références pou acultatif) PC/CS	r ce dossier					
onfirmation d'un	dépôt par télécopie	Nº attribué par l'II	emproved the section of the section			
NATURE DE LA	DEMANDE	Cochez l'une des 4	ases suivantes			
Demande de bre	27. O. C.	X				
Demande de cer		П				
Demande divisio						
Demande divisio			Date	1.1.1.1	1_1	
	Demande de brevet initiale	N°			. [
ou demana	le de certificat d'utilité initiale	N°	Date			
Transformation of	d'une demande de			1 . 1 . 1	1	
brevet européen	Demande de brevet initiale	-N°	Date			
PROCEDE D	VENTION (200 caractères ou 'OBTENTION D'UNE C'	AARGE UTILISABLE	DANS UNE UNITE D'	ETHERIFICATION		
PROCEDE D	'OBTENTION D'UNE C	HARGE UTILISABLE	E DANS UNE UNITE D'	ETHERIFICATION	· ·	
PROCEDE D	'OBTENTION D'UNE CH	Pays ou organisation	E DANS UNE UNITE D'	ETHERIFICATION		
PROCEDE D	'OBTENTION D'UNE C	Pays ou organisation		ETHERIFICATION	, ·	
PROCEDE D 4 DÉCLARATION OU REQUÊTE	'OBTENTION D'UNE CH I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE	Pays ou organisation		ETHERIFICATION		
PROCEDE D 4 DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D	'OBTENTION D'UNE CH I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE JÉPÔT D'UNE	Pays ou organisation Date	N°	ETHERIFICATION		
PROCEDE D 4 DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D	'OBTENTION D'UNE CH I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date	N° N°			
PROCEDE D 4 DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D	'OBTENTION D'UNE CH I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE JÉPÔT D'UNE	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date	N°		rimé «Suite»	
PROCEDE D DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D DEMANDE AN	'OBTENTION D'UNE CH I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE JÉPÔT D'UNE ITÉRIEURE FRANÇAISE	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'aut	N° N° N° N° res priorités, cochez la c		rimé «Suite»	
PROCEDE D DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D DEMANDE AN	'OBTENTION D'UNE CH I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE JÉPÔT D'UNE	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'aut	N° N° N° N° res priorités, cochez la corale	case et utilisez l'impl	rimé «Suite»	
PROCEDE D DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D DEMANDE AN DEMANDEUR Nom	OBTENTION D'UNE CH I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE JÉPÔT D'UNE ITÉRIEURE FRANÇAISE (Cochez l'une des 2 cases)	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'aut	N° N° N° N° res priorités, cochez la c	case et utilisez l'impl	rimé «Suite»	
PROCEDE D DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D DEMANDE AN DEMANDEUR Nom ou dénomination	OBTENTION D'UNE CH I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE JÉPÔT D'UNE ITÉRIEURE FRANÇAISE (Cochez l'une des 2 cases)	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'aut	N° N° N° N° res priorités, cochez la corale	case et utilisez l'impl	rímé «Suite»	
PROCEDE D 4 DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D DEMANDE AN 5 DEMANDEUR Nom ou dénomination Prénoms	OBTENTION D'UNE CH I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ITÉRIEURE FRANÇAISE (Cochez l'une des 2 cases)	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date INSTITUT FRANCE	N° N° N° res priorités, cochez la corale Orale CAIS DU PETROLE	case et utilisez l'impl	rimé «Suite»	
PROCEDE D DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D DEMANDE AN DEMANDEUR Nom ou dénomination Prénoms Forme juridique	OBTENTION D'UNE CH I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ITÉRIEURE FRANÇAISE (Cochez l'une des 2 cases)	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'aut INSTITUT FRANC	N° N° N° res priorités, cochez la corale Orale CAIS DU PETROLE	case et utilisez l'impl	rimé «Suite»	
PROCEDE D DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D DEMANDE AN DEMANDEUR Nom ou dénomination Prénoms Forme juridiqu N° SIREN	OBTENTION D'UNE CH I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ITÉRIEURE FRANÇAISE (Cochez l'une des 2 cases) on sociale	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date INSTITUT FRANCE	N° N° N° res priorités, cochez la corale Orale CAIS DU PETROLE	case et utilisez l'impl	rimé «Suite»	
PROCEDE D DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D DEMANDE AN DEMANDEUR Nom ou dénomination Prénoms Forme juridique	OBTENTION D'UNE CH I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ITÉRIEURE FRANÇAISE (Cochez l'une des 2 cases) on sociale	Pays ou organisation Date	N° N° N° N° res priorités, cochez la corale CAIS DU PETROLE ssionnel	case et utilisez l'impl	rimé «Suite»	
PROCEDE D DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D DEMANDE AN DEMANDEUR Nom ou dénomination Prénoms Forme juridiqu N° SIREN	OBTENTION D'UNE CH I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ITÉRIEURE FRANÇAISE (Cochez l'une des 2 cases) on sociale	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y a d'aut INSTITUT FRANC	N° N° N° N° res priorités, cochez la corale CAIS DU PETROLE ssionnel	case et utilisez l'impl	rimé «Suite»	
PROCEDE D DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D DEMANDE AN DEMANDEUR Nom ou dénomination Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAF	OBTENTION D'UNE CH I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ITÉRIEURE FRANÇAISE (Cochez l'une des 2 cases) on sociale	Pays ou organisation Date	N° N° N° res priorités, cochez la corale CAIS DU PETROLE ssionnel	case et utilisez l'impi ersonne physique	rimé «Suite»	
PROCEDE D DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D DEMANDE AN DEMANDEUR Nom ou dénomination Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAF Domicile	I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ITÉRIEURE FRANÇAISE ON sociale e Rue Code postal et ville	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y, a d'aut X Personne me INSTITUT FRANC	N° N° N° N° res priorités, cochez la corale CAIS DU PETROLE ssionnel	case et utilisez l'impi ersonne physique	rimé «Suite»	
PROCEDE D A DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D DEMANDE AN SIDEMANDE UR Nom ou dénomination Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège	OBTENTION D'UNE CH I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE DÉPÔT D'UNE ITÉRIEURE FRANÇAISE (Cochez l'une des 2 cases) on sociale	Pays ou organisation Date	N° N° N° N° res priorités, cochez la corale CAIS DU PETROLE ssionnel I I I IS Préau EIL-MALMAISON CED	case et utilisez l'impi ersonne physique		
PROCEDE D DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D DEMANDE AN DEMANDE UR Nom ou dénomination Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Nationalité	OBTENTION D'UNE CHE I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE PÉPÔT D'UNE STÉRIEURE FRANÇAISE (Cochez l'une des 2 cases) on sociale e Rue Code postal et ville Pays	Pays ou organisation Date	N° N° N° N° res priorités, cochez la corale CAIS DU PETROLE ssionnel I I I IS Préau EIL-MALMAISON CED	case et utilisez l'impi ersonne physique		
PROCEDE D A DÉCLARATION OU REQUÊTE LA DATE DE D DEMANDE AN SIDEMANDE AN OU dénomination Prénoms Forme juridiqu N° SIREN Code APE-NAF Domicile ou siège Nationalité N° de télépho	OBTENTION D'UNE CHE I DE PRIORITÉ DU BÉNÉFICE DE PÉPÔT D'UNE STÉRIEURE FRANÇAISE (Cochez l'une des 2 cases) on sociale e Rue Code postal et ville Pays	Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date S'il y.a d'aut X Personne model NSTITUT FRANCE 1 et 4 avenue Bo FRANCE FRANCAISE 01 47 52 62 72	N° N° N° N° res priorités, cochez la corale CAIS DU PETROLE ssionnel I I I IS Préau EIL-MALMAISON CED	case et utilisez l'implersonne physique	0.03	



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

. REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 2/2



	Réservé à l'INPI			
REMISE DES PIÈCES				
LIEU 99 22	2 JAN. 2003		•	
DEU 97	0300693			•
N° D'ENREGISTREMENT				DB 540 @ W / 010801
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR I	LINDI ,			
V s références p	our ce dossier :	PC/CS		·
(facultatif)	Service Service Service Approve Approve	1		## **55°
6 MANDATAIRE	E (s'il y à lieu)			1.2
Nom	New york and the second			
Prénom			٠.	
Cabinet ou So	ciété			
N °de pouvoir de lien contra	permanent et/ou ctuel			
	Duo			
Adresse	Rue			
Adresse	Code postal et ville			
ļ	Pays			•
N° de télépho				
Nº de télécop				
Adresse électi	ronique (facultatif)		THE PARTY OF A PERSON OF A PER	
1 INVENTEUR	(S)	Les inventeurs s	ont nécessairement des	personnes physiques
	eurs et les inventeurs les personnes			aire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT D	E RECHERCHE	Uniquement pou	r une demande de breve	t (y compris division et transformation)
500_194543	Établissement immédiat	X		
	ou établissement différé			
		Uniquement pou	r les personnes physiques	effectuant elles-mêmes leur propre dépôt
Paiement éch	nelonné de la redevance	l '	•	*
•	(en deux versements)	Oui		
		✗ Non		
9 RÉDUCTION	I DU TAUX	Uniquement po	ur les personnes physiqu	es
DES REDEV	ANCES	Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)		
		Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la		
		décision d'admiss	ion à l'assistance gratuite ou i	indiquer sa référence): AG
		 		
Si vous aver	z utilisé l'imprimé «Suite», nombre de pages jointes			
			angaig su páisselis —	VISA DE LA PRÉFECTURE
OU DU MAN	DU DEMANDEUR	Dépar	ement Brevets	OU DE L'INPI
	alité du signataire)	/		
(itom et qui	erre an orbitalmital	K	4/	- Jagur
		Alite	d ELMALEH	200
	•		du Département	
				N. Company

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

5

20

30

35

La présente invention concerne un procédé d'obtention d'une fraction hydrocarbonée utilisable comme charge d'une unité d'éthérification et contenant une quantité réduite de composés diéniques, azotés et soufrés, à partir d'une charge initiale d'hydrocarbures.

Plus particulièrement, la présente invention trouve son application dans le traitement des essences en vue de l'obtention d'une fraction comprenant des oléfines contenant de 4 à 6 atomes de carbone, et présentant une teneur réduite en composés diéniques, nitriles, azotés et soufrés, cette fraction pouvant ensuite servir à alimenter des unités d'éthérification, par exemple en vue de produire des methyl tertio butyl ethers (MTBE), ethyl tertio butyl ethers (ETBE), tertio amyl methyl ether (TAME) ou tertio amyl ethyl ether (TAEE)

Il est connu que l'activité des catalyseurs acides généralement utilisés dans les unités d'éthérification peut être fortement diminuée en raison de la présence dans la coupe à traiter de composés indésirables. Parmi ces composés, les dioléfines (diènes) peuvent être la source de dépôt de polymère sur le catalyseur, et les nitriles entraînent une désactivation progressive du catalyseur. D'autres part, certains composés tels que les sulfures légers et les amines présentent une certaine basicité et peuvent également dégrader progressivement l'activité des catalyseurs acides.

Les inconvénients liés à ces polluants sont par exemple décrits dans la demande de brevet WO 96/00714.

De nombreuses études visant à éliminer de tels composés de la coupe utilisée comme charge dans les unités d'éthérification ont été proposés. La plupart préconisent un lavage par solvant, le plus souvent par l'eau pour éliminer au moins partiellement les nitriles. Cépendant la relativement faible solubilité de certains nitriles tel que le propionitrile dans les solvants polaires nécessitent des quantités importantes de solvant qui devront ensuite être retraités, ces procédés générant de ce fait un surcoût non négligeable.

- Divers procédé ont été proposés pour faciliter l'élimination des polluants. A titre d'exemple, on peut citer :
 - le brevet US 5,569,790 qui divulgue un procédé visant à éliminer les traces d'acétone, d'acétonitriles ou de propionitriles dans une coupe d'hydrocarbures comprenant 4 à 6 atomes de carbone. Les nitriles sont finalement éliminés par lavage à l'eau. L'eau usée est régénérée avant d'être recyclée vers le procédé.
 - le brevet US 5,675,043 qui propose un procédé pour éliminer les composés azotés de type nitriles d'une coupe d'hydrocarbures par extraction à l'aide d'un solvant de type glycol.

Ces deux procédés présentent cependant l'inconvénient de générer un solution polaire contenant les composés azotés extraits de la coupe hydrocarbure. Cette solution polaire doit être retraitée et régénérée pour être recyclée dans le procédé, ce qui entraîne une complexité accrue de l'unité.



- le brevet US 5,300,126 qui divulgue un procédé d'élimination des dioléfines les coupes C4/C5 sont mises en contact avec un diénophile tel que l'anhydride maléique. Les composés azotés basiques et les dioléfines sont extraits après qu'ils aient réagi avec l'anhydride maléique.
- La demande de brevet WO 96/00714 propose un procédé destiné à réduire la teneur en polluants présents dans les charges pour unités d'éthérification, par hydrogénation sélective. Les polluants éliminés par ce procédé sont les nitriles et les dioléfines. Les dioléfines sont dans un premier temps hydrogénées en oléfines, puis les nitriles sont hydrogénées en amines. Le catalyseur utilisé dans cette étape est un catalyseur comprenant du cobalt. Les amines étant des composés basiques, ceux ci sont ensuite facilement extraits par lavage à l'eau. Ce procédé nécessite donc lui aussi la mise en œuvre d'une étape de lavage afin d'éliminer les composés azotés sous forme d'amines et présente donc l' inconvénient précité du retraitement des solutions de lavage.
 - La présente invention propose un moyen économique et simple à mettre en œuvre pour éliminer, au moins partiellement, les diènes, les composés azotés de type nitrile et les composés soufrés légers présents dans l'essence initiale. Le procédé mis en œuvre selon l'invention comprend au moins deux étapes : une première étape d'hydrogénation sélective de l'ensemble de la charge d'hydrocarbures initiale et une seconde étape de fractionnement de ladite charge hydrogénée.

15

30

35

- 20 Lors de ladite hydrogénation il a été trouvé par le demandeur que, dans les conditions indiquées, non seulement les diènes sont transformés en oléfines sans que celles-ci soient substantiellement hydrogénées, mais de façon surprenante et inattendue qu'une quantité substantielle voire la totalité des composés azotés de type nitriles sont transformés en composés azotés plus lourds, de même qu'une partie voire la totalité des composés soufrés légers est transformée en composés soufrés plus lourds.
 - Selon l'invention, il est ainsi possible lors d'une étape ultérieure de fractionnement de concentrer par simple distillation les composés azotés et soufrés dans les fractions les plus lourdes issues dudit fractionnement.
 - Plus précisément, la présente invention se rapporte à un procédé d'obtention d'une fraction hydrocarbonée utilisable comme charge d'une unité d'éthérification et contenant une quantité réduite de composés diéniques, azotés et soufrés, à partir d'une charge initiale d'hydrocarbures comprenant un mélange d'oléfines, de diènes, de nitriles ainsi que de composés soufrés, ledit procédé comprenant au moins les étapes successives suivantes :
 - a) une hydrogénation sélective de ladite charge initiale d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur du groupe VIII de la classification périodique,
 - b) un fractionnement par distillation des effluents issus de l'étape a), dans des conditions permettant d'obtenir au moins deux coupes dont

- ladite fraction hydrocarbonée et comprenant une quantité réduite de composés diéniques, azotés et soufrés et
- une fraction lourde contenant les hydrocarbures lourds et la majorité des composés azotés et soufrés issu de l'hydrogénation de l'étape a).
- 5 En général, ladite fraction hydrocarbonée présente un point de coupe ou d'ébullition supérieur qui est inférieur à 100°C, de préférence inférieur à 80°C et de manière très préférée inférieur à 60°C.

L'invention sera mieux comprise à la lecture du mode préféré de réalisation de l'invention qui suit, donné à titre purement illustratif et aucunement limitatif.

10 Selon ce mode de réalisation, on effectue les étapes suivantes :

1°) Hydrogénation sélective (étape a) :

15

25

30

35

Cette étape est destinée à éliminer au moins partiellement les dioléfines présentes dans la charge d'hydrocarbures initiale, telle que préférentiellement une coupe essence. Les dioléfines sont des précurseurs de gommes qui polymérisent dans les réacteurs d'éthérification et en limitent leur durée de vie ainsi que les composés azotés de type nitriles (dont la formule est donnée ci-dessous). Il a été trouvé en effet par le demandeur que dans les conditions expérimentales mentionnées dans la suite de la description, lesdits nitriles sont transformés en composés azotés lourds qui répondent positivement à la mesure d'azote basique.

Composés de type nitriles : R - C ≡ N, où R comprend de 1 à 6 atomes de carbone.

Cette étape permet également de transformer les composés soufrés légers tels que les mercaptans, les sulfures et le CS2 dont la température d'ébullition est généralement inférieure à celle du thiophène, en composés soufrés plus lourds dont la température d'ébullition est supérieure à celle du thiophène.

Ladite étape d'hydrogénation sélective se déroule généralement en présence d'un catalyseur comprenant au moins un métal du groupe VIII de la classification périodique, de préférence choisi dans le groupe formé par le platine, le palladium et le nickel, et un support. Sans sortir du cadre de l'invention, le cobalt pourra également être choisi dans ledit groupe. On emploiera par exemple un catalyseur contenant 1 à 20 % en poids de nickel déposé sur un support inerte, tel que par exemple de l'alumine, de la silice, de la silice-alumine, un aluminate de nickel ou un support contenant au moins 50 % d'alumine. Un autre métal du groupe VIB de la classification périodique peut être associé à ce métal du groupe VIII pour former un catalyseur bimétallique, tel que par exemple le molybdène ou le tungstène. Ce métal du groupe VIB est préférentiellement déposé à hauteur de 1 % poids à 20 % poids sur le support.

Le choix des conditions opératoires est particulièrement important selon l'invention. On opérera le plus généralement sous pression en présence d'une quantité d'hydrogène en faible excès par rapport à la valeur stœchiométrique nécessaire pour hydrogéner les dioléfines. L'hydrogène



et la charge à traiter sont injectés en courants ascendants ou descendants dans un réacteur de préférence à lit fixe de catalyseur. La température est comprise le plus généralement entre 50 et 300 °C, et de préférence entre 80 et 250 °C, et de manière très préférée entre 120 et 210 °C.

La pression est choisie comme suffisante pour maintenir plus de 80 %, et de préférence plus de 95 % poids de l'essence à traiter sous la forme liquide dans le réacteur ; elle est le plus généralement comprise entre 0,4 à 5 MPa, bornes incluses, et de préférence supérieure à 1 MPa. Une pression avantageuse se situe entre 1 à 4 MPa, bornes incluses.

La vitesse spatiale est, dans ces conditions de l'ordre de 1 à 12 h⁻¹, de préférence de l'ordre de 2 à 10 h⁻¹.

La charge d'hydrocarbures initiale telle qu'une coupe essence peut contenir jusqu'à quelques % poids de dioléfines. Après hydrogénation, la teneur en dioléfines est le plus souvent réduite à moins de 5000 ppm, de préférence moins de 2500 ppm, voire moins de 1500 ppm.

Selon un mode de réalisation possible de l'invention, l'étape a) se déroule dans un réacteur catalytique d'hydrogénation qui comprend une zone réactionnelle catalytique traversée par la totalité de la charge et la quantité d'hydrogène nécessaire pour effectuer les réactions désirées.

2°) Séparation des composés azotés issus de l'étape a) (étape b))

10

15

20

25

30

35

Il a été trouvé de façon surprenante par le demandeur que la totalité des composés azotés issus de l'étape a) d'hydrogénation présentait une température d'ébullition supérieure à 55° C et pouvait par conséquent être séparée par simple distillation de la fraction comprenant les oléfines contenant de 4 à 6 atomes de carbone, et destinée à alimenter des unités d'éthérification.

Ainsi, les composés azotés issus de l'étape a) sont des composés de point d'ébullition supérieur a ceux des hydrocarbures comprenant 5 atomes de carbone. De plus ces composés réagissent à la mesure d'azote basique selon la méthode ASTM4739.

L'étape b) consiste en une séparation des composés azotés par distillation. Les effluents issus de l'étape a) sont fractionnés afin de produire au moins deux coupes dont une fraction légère comprenant la majorité des hydrocarbures, et principalement des oléfines à 4 ou 5 atomes de carbone et exempte de composés azotés, et une fraction lourde concentrant les hydrocarbures lourds et les composés azotés alourdis au cours de l'étape a). Outre les composés azotés, ce mode de réalisation préféré permet en outre d'éliminer au moins partiellement les composés soufrés de ladite fraction légère.

La teneur en composés azotés de la fraction légère de l'essence issue de l'étape b) contient généralement moins de 20 ppm d'azote, de façon préférée moins de 10 ppm d'azote, et de façon très préférée moins de 5 ppm d'azote.

La teneur en composés soufrés légers dans la fraction légère de l'essence est généralement inférieure à 200 ppm, de façon préférée inférieure à 100 ppm, et de façon très préférée inférieure de 50 ppm de soufre.

De façon à mieux comprendre les avantages liés à la présente invention, sont fournis à titre non limitatif les exemples qui suivent

Exemple 1 (comparatif):

5

10

15

Une essence A issue d'une unité de craquage catalytique est distillée dans une colonne de distillation préparative en trois coupes : une essence légère de point final 55°C, une essence intermédiaire de point initial 55°C et de point final 140°C, et une essence lourde de point initial 140°C. Chaque coupe ainsi produite est analysée. Les analyses réalisées sont détaillées cidessous :

Azote basique : mesure de l'azote sous forme basique selon la méthode ASTM 4739

Azote total : mesure de l'azote total selon la méthode ASTM4629

MAV : mesure de la teneur en dioléfines

IBr : Indice de brome, mesure de la teneur en oléfines

S : mesure de la teneur en soufre élémentaire

Le tableau 1 rassemble les caractéristiques de l'essence A ainsi que des 3 fractions obtenues par distillation.

	Essence	PI-55	55-140	140+
	Α			*
Densité	0,716	0,6504	0,7382	0,842
Azote basique (ppm)	9	1	. 1	71
Azote total (ppm)	21	15	13	. 110
MAV (mg/g)	14	6,5	15,5	30
lBr	101	130	79	48
S (ppm)	780	92	926	2563
Rendement (%pds)	100	29,59	64,27	6,14

Tableau 1

L'essence légère correspondant à la coupe PI-55 concentre la majeure partie des oléfines légères (C4 et C5). Elle constitue donc la charge d'éthérification. Cette fraction comporte 15 ppm d'azote, 92 ppm de soufre et une MAV (maleic acid value) de 6,5, ce qui correspond à



près de 0,8 % poids de dioléfines. Cette essence traitée sur un catalyseur acide d'éthérification entraînerait une désactivation prématurée de celui-ci.

Exemple 2 (selon l'invention):

5

10

20

L'exemple ci-dessous est conforme à la présente invention. La charge initiale utilisée est similaire à celle de l'exemple 1.

Après un premier traitement d'hydrogénation sélective dans une première étape a), l'essence produite (essence B) est distillée en trois coupes (étape b)).

L'étape a) est réalisée de la façon suivante : l'essence A est traitée sur un réacteur à lit fixe chargé de catalyseur HR845® à base de nickel et molybdène commercialisé par la société Axens, en présence d'hydrogène. La réaction est réalisée à 165°C, sous une pression de 20 bar (2MPa) et une vitesse spatiale de 4 h⁻¹. Le rapport H₂/charge exprimé en litre d'hydrogène par litre de charge est de 6. L'essence ainsi produite au cours de l'étape a) est l'essence B dont les caractéristiques sont données dans le tableau 2.

L'essence B est ensuite fractionnée par distillation en 3 fractions dont les points de coupe sont identiques aux fractions de l'exemple 1.

Les caractéristiques de l'essence B et des trois coupes finales sont regroupées dans le tableau 2.

	Essence	PI-55	55-140	140+
	В			
Sp Gr	0,7166	0,6518	0,7375	0,8474
azote basique, ppm	13	< 1	6	173
Azote total, ppm	21	< 1	12	230
MAV (mg/g)	0,8	0,2	7	8,1
IBr	98	128,7	93	47
S, ppm	782	<1	928	2719
Rendement(%pds)	100	27,4	66,7	5,4

Tableau 2

On constate que la fraction PI (point initial de la distillation)-55°C de l'essence B qui concentre les oléfines en C4 et C5 destinées à alimenter l'unité d'éthérification est fortement appauvrie en dioléfines et dépourvue de composés azotés et soufrés. Cette coupe pourra donc être directement utilisée comme charge d'unité d'éthérification, sans qu'il soit nécessaire de mettre en œuvre une étape complémentaire d'extraction des composés azotés.

Cet exemple montre qu'il est possible, selon l'invention, de produire une fraction C4-C5 appauvrie en dioléfines et dépourvue de composés azotés sans recourir à une étape d'élimination des composés azotés par lavage mais à une simple distillation. De même, grâce au présent procédé, les composés soufrés ont également été fortement diminués voire totalement éliminés de la fraction PI-55°C de l'essence.

表

5

10

15

25

successives suivantes:

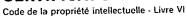
REVENDICATIONS

- Procédé d'obtention d'une fraction hydrocarbonée utilisable comme charge d'une unité d'éthérification et contenant une quantité réduite de composés diéniques, azotés et soufrés, à partir d'une charge initiale d'hydrocarbures comprenant un mélange d'oléfines, de diènes, de nitriles ainsi que de composés soufrés, ledit procédé comprenant au moins les étapes
 - a) une hydrogénation sélective de ladite charge initiale d'hydrocarbures, en présence d'un catalyseur du groupe VIII de la classification périodique,
 - b) un fractionnement par distillation des effluents issus de l'étape a), dans des conditions permettant d'obtenir au moins deux coupes dont
 - ladite fraction hydrocarbonée et comprenant une quantité réduite de composés diéniques, azotés et soufrés et
 - une fraction lourde contenant les hydrocarbures lourds et la majorité des composés azotés et soufrés issu de l'hydrogénation de l'étape a).
- 2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel ledit catalyseur comprenant un métal choisi dans le groupe constitué par le platine, le palladium, le nickel.
- Procédé selon la revendication 2 dans lequel ledit catalyseur comprend en outre un métal du groupe VIB.
- 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ledit catalyseur opère sous une pression de 0,4 à 5 MPa, à une température de 50 à 300°C avec une vitesse spatiale horaire de la charge de 1 h⁻¹ à 12h⁻¹.
 - 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite hydrogénation est effectuée en présence d'une quantité d'hydrogène en faible excès par rapport à la valeur stœchiométrique nécessaire pour hydrogéner l'ensemble des diènes présent dans la charge initiale d'hydrocarbures.
 - 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel ladite fraction hydrocarbonée présente un point d'ébullition supérieur qui est inférieur à 100°C.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ





DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

éphone : 33 (1) 53 0	04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 1	86 54 Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire	DB 113 @ W / 270601
os références	pour ce dossier (facultatif)	PC/CS	
O'ENREGIST	TREMENT NATIONAL	030693	
ITPE DE L'INVE	/FNTION /200 caractères ou e	espaces maximum) HARGE UTILISABLE DANS UNE UNITE D'ETHERIFICATION	
E(S) DEMAND	TEHRIS) :		
	RANCAIS DU PETROLE	:	
INSTITUTION	ANCAIS DO FETTICEE		
•			
			51%.
DESIGNE(NT)	EN TANT QU'INVENTEU	/R(S):	
1 Nom		PICARD	
Prénoms		Florent	
Adresse	Rue	30 Avenue du Champ de Mars	
· ·= ·	Code postal et ville	[6 9 3 6 0] SAINT SYMPHORIEN D'OZON, FRANCE	
Société d'ar	ppartenance (facultatif)		
2 Nom		FORESTIERE	<u> </u>
Prénoms		Alain	
Adresse	Rue	1369, Chemin du Pelet	
	Code postal et ville	[6 9 3 9 0] VERNAISON, FRANCE	
Société d'a	appartenance (facultatif)		
3 Nom		MAGNE-DRISCH	
Prénoms		Julia	
Adresse	Rue	Chemin de Chassagnon	
I	Code postal et ville	[3 8 2 0 0] VILETTE DE VIENNE, FRANCE	
Société d'a	appartenance (facultatif)		
S'il y a plu	is de trois inventeurs, utilise	ez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi d	du nombre de page
DATE ET S DU (DES) OU DU MA	SIGNATURE(S) DEMANDEUR(S) ANDATAIRE qualité du signataire)	Institut Français du Pétrols Département St evets	
(Monn er 4	Juante du Signature,		

Alfred EL MALEH Chef du Département La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° ?../?..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

éléphone : 33 (1) 53 (04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86	6 54 Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire 0B 113 @ W / 270601
Vos références	pour ce dossier (facultatif)	PC/CS
N° D'ENREGIST	REMENT NATIONAL	(500675
PROCEDE D	ENTION (200 caractères ou es OBTENTION D'UNE CH <i>A</i>	ARGE UTILISABLE DANS UNE UNITE D'ETHERIFICATION
LE(S) DEMAND	EUR(S):	
• •	ANCAIS DU PETROLE	
DESIGNE(NT)	EN TANT QU'INVENTEUR	k(S) :
1 Nom		MARCHAL-GEORGE
Prénoms		Nathalie
Adresse	Rue	12 route du Millénaire
	Code postal et ville	[6 9 2 3 0] SAINT GENIS LAVAL, FRANCE
Société d'a	ppartenance (facultatif)	
2 Nom		
Prénoms		1
Adresse	Rue	· ·
	Code postal et ville	
	ppartenance (facultatif)	
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
0 111 11	Code postal et ville	
S'il v a nlu	ppartenance (facultatif) s de trois inventeurs, utilisez	plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.
DATE ET S DU (DES) OU DU MA	SIGNATURE(S) DEMANDEUR(S) ANDATAIRE Jualité du signataire)	INSTITUT FRANÇAIS DU FÉTROUS Département Brove's
		Alfred ELMALEM Onef du Département

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.